

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-222924

(43)Date of publication of application : 22.08.1995

(51)Int.Cl. B01J 21/20
B01J 21/20
B01D 53/86
B01D 53/94
B01D 53/96
B01J 38/62

(21)Application number : 06-019100

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 16.02.1994

(72)Inventor : MORII ATSUSHI
IDEMOTO MASANORI
IIIDA KOZO
OBAYASHI YOSHIAKI

(54) REGENERATION OF DENITRATION CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To regenerate a titanium-tungsten and/or molybdenum denitration catalyst.

CONSTITUTION: In regenerating a used titanium-tungsten and/or molybdenum denitration catalyst lowered in denitration capacity and raised in SO₂ oxidizing capacity by the adhesion or accumulation of a dust component, the used catalyst is washed with water or a dilute aq. soln. of an inorg. acid and subsequently washed with a 0.1-5-wt.% aq. oxalic acid soln. and further washed with water to remove residual oxalic acid. By this constitution, the lowering of the strength of the catalyst itself due to the washing with oxalic acid and the trouble caused by the scattering of residual oxalic acid can be prevented and an active metal becomes hard to elute by the use of a catalyst obtained by a specific manufacturing method and the operation such as the re-supporting of the active metal at the time of regeneration becomes unnecessary.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3150519

[Date of registration] 19.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-222924

(43) 公開日 平成7年(1995) 8月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 J 21/20

A

Z A B

B 0 1 D 53/86

Z A B

B 0 1 D 53/ 36

Z A B

1 0 2 E

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平6-19100

(22) 出願日

平成6年(1994) 2月16日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 守井 淳

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内

(72) 発明者 出本 昌則

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内

(72) 発明者 飯田 耕三

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱硝触媒の再生方法

(57) 【要約】

【目的】 チタン-タングステン及び／又はモリブデン系脱硝触媒の再生方法に関する。

【構成】 ダスト成分の付着又は蓄積によって脱硝性能が低下しSO₂酸化能が上昇した使用済のチタン-タングステン及び／又はモリブデン系脱硝触媒の再生にあたり、水又は希無機酸水溶液で該触媒を洗浄した後、0.1～5重量%のしゅう酸水溶液で洗浄し、さらに水洗により触媒に残留するしゅう酸を除去することを特徴とする使用済脱硝触媒の再生方法。

【効果】 しゅう酸洗浄による触媒自体の強度低下、残留しゅう酸の飛散によるトラブルを防止でき、また特定の製造方法で得られる触媒を使用することにより活性金属が溶出しにくくなり、再生に際して活性金属の再担持等の操作が不要となる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ダスト成分の付着又は蓄積によって脱硝性能が低下し SO_2 酸化能が上昇した使用済のチタン-タングステン及び／又はモリブデン系脱硝触媒の再生にあたり、水又は希無機酸水溶液で該触媒を洗浄した後、0.1～5重量%のしゅう酸水溶液で洗浄し、さらに水洗により触媒に残留するしゅう酸を除去することを特徴とする使用済脱硝触媒の再生方法。

【請求項 2】 チタン-タングステン及び／又はモリブデン系脱硝触媒がチタンとタングステン及び／又はモリブデンとの複合酸化物よりなる触媒であることを特徴とする請求項 1 に記載の使用済脱硝触媒の再生方法。

【請求項 3】 チタン-タングステン及び／又はモリブデン系脱硝触媒が予めチタンとタングステン及び／又はモリブデンとの複合酸化物を形成させ、該複合酸化物にバナジウム化合物を担持させた触媒であることを特徴とする請求項 1 に記載の使用済脱硝触媒の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はダスト成分の付着又は蓄積によって脱硝性能が低下し SO_2 酸化能が上昇した使用済のチタン-タングステン及び／又はモリブデン系脱硝触媒の再生方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 排ガス中の NO_x の除去方法として、アンモニアを還元剤として触媒の存在下、 NO_x を無害な窒素まで還元する接触還元法が実用化されている。ところが硫黄分の高い重油（C 重油）を使用するボイラ排ガス処理においては処理ガス中に高濃度の SO_2 が存在するため、 NO_x 還元除去反応と同時に生じる SO_2 の三酸化硫黄（ SO_3 ）への酸化反応により高濃度の SO_3 が発生し、還元剤として使用する NH_3 の未反応分と低温領域で容易に結合し酸性硫酸アンモニウムその他の化合物を生成するため、後流の熱交換器などの各種装置内への閉塞現象、集塵機の能力アップなどが必要となる。前記方法で使われ、優れた活性を示す触媒としてチタン-タングステン及び／又はモリブデン系脱硝触媒がある。この触媒でも、硫黄分の高い重油の燃焼排ガス中には SO_2 の他にバナジウム、ニッケル、鉄等の重金属類や芒硝等のアルカリ塩を含むダストが存在し、該排ガスの長時間の処理により触媒表面にダスト中の成分が付着、蓄積するため触媒の脱硝性能が低下するとともに SO_2 酸化能が上昇する現象が認められる。この脱硝性能の低下は排ガス中のダストに含まれる Na、K などのアルカリ成分の触媒への蓄積が主な原因であり、また SO_2 酸化能の上昇は排ガス中のダストに含まれるバナジウムの触媒への蓄積が主原因である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このように脱硝性能が低下し、 SO_2 酸化能が上昇したチタン-タングステン

及び／又はモリブデン系脱硝触媒の再生方法として特開昭 60-209252 号公報に記載された方法がある。この方法は使用済のバナジウム-タングステン-チタニア系脱硝触媒の再生に当たり、先ず使用済触媒を水又は希無機酸水溶液で洗浄後、しゅう酸水溶液で洗浄し、 SO_2 酸化能の上昇の原因となっているバナジウム化合物を除去するものである。そして、この処理により触媒成分であるタングステンも同時に溶出し脱硝性能が低下するためしゅう酸水溶液で洗浄後に再度タングステン化合物を含浸担持させることを特徴としている。この方法では洗浄操作後に改めてタングステン成分の含浸、焼成を行わなければならない、コストが高くなるという問題があった。また、この方法ではしゅう酸洗浄後にタングステン成分の含浸担持を行わない場合には触媒の脱硝性能が回復しないほか、触媒の強度も低下するという問題もあった。本発明は前記従来技術の問題点を解決し、洗浄操作のみによって触媒の活性を回復させることができるチタン-タングステン及び／又はモリブデン系脱硝触媒の再生方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、（1）ダスト成分の付着又は蓄積によって脱硝性能が低下し SO_2 酸化能が上昇した使用済のチタン-タングステン及び／又はモリブデン系脱硝触媒の再生にあたり、水又は希無機酸水溶液で該触媒を洗浄した後、0.1～5重量%のしゅう酸水溶液で洗浄し、さらに水洗により触媒に残留するしゅう酸を除去することを特徴とする使用済脱硝触媒の再生方法、（2）チタン-タングステン及び／又はモリブデン系脱硝触媒がチタンとタングステン及び／又はモリブデンとの複合酸化物よりなる触媒である前記

（1）の使用済脱硝触媒の再生方法、（3）チタン-タングステン及び／又はモリブデン系脱硝触媒が予めチタンとタングステン及び／又はモリブデンとの複合酸化物を形成させ、該複合酸化物にバナジウム化合物を担持させた触媒である前記（1）の使用済脱硝触媒の再生方法である。

【0005】 本発明の方法が適用される触媒はチタニアを担体としこれにタングステン及び／又はモリブデン成分を担持させた触媒あるいはさらにバナジウム成分を担持させたチタン-タングステン及び／又はモリブデン系脱硝触媒である。これらの触媒はタングステン、モリブデン、バナジウム以外にも活性成分を含んでいてもよい。本発明の方法はこのチタン-タングステン及び／又はモリブデン系触媒が、予め調製されたチタニア担体にタングステンあるいはモリブデン成分を担持させた触媒ではなく、チタンとタングステン及び／又はモリブデンとの複合酸化物よりなる触媒若しくは予めチタンとタングステン及び／又はモリブデンとの複合酸化物を形成させ、該複合酸化物にバナジウム化合物を担持させた触媒である場合に特に有効である。

【0006】このような複合酸化物型の触媒は、タングステン化合物及びモリブデン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有するソル化したメタチタン酸を焼成し、この焼成品あるいはこの焼成品にバナジウム酸化物を添加したものに、適量の助剤及び水を加えて混合、混練した後、押出し機により格子状に押出し、乾燥、焼成する方法（特公平1-14808号公報など）などにより製造することができる。例えばメタチタン酸に所定量のパラタングステン酸アンモニウム水溶液又はモリブデン酸アンモニウム水溶液を加えて脱水、成形、乾燥後焼成する方法、あるいはメタチタン酸に所定量のパラタングステン酸アンモニウム水溶液又はモリブデン酸アンモニウム水溶液を加えて脱水、乾燥後メタバナジン酸アンモニウム水溶液を含浸させ、成形後乾燥し、焼成するなどの方法が好適である。

【0007】

【作用】本発明の方法においては、しゅう酸洗浄前に水洗することにより、 SO_2 酸化能上昇の原因となるバナジウム成分は溶出しにくい、他のダスト成分であるアルカリ金属成分、未燃炭素等を除去できるので、水洗なしに直接しゅう酸洗浄を行う場合と比較してしゅう酸溶液中へのダスト成分の混入が極めて少なくなるためしゅう酸によるバナジウム分の溶出効果が十分発揮される。また、しゅう酸水溶液による洗浄後、反応器に充填するまでに保管する必要があるが、触媒中にしゅう酸成分が残留したままの状態では保管すると触媒自体の強度低下が発生したり、反応器に充填して再起動する際、残留しゅう酸が飛散して好ましくないが、本発明の方法では、しゅう酸水溶液洗浄後にさらに水洗を行うようにしているので、触媒中に残留するしゅう酸成分は完全に除去されているのでこのようなトラブルは発生しない。

【0008】さらにチタン-タングステン及び／又はモリブデン系触媒として、チタンとタングステン及び／又はモリブデンとの複合酸化物よりなる触媒若しくは予め

チタンとタングステン及び／又はモリブデンとの複合酸化物を形成させ、該複合酸化物にバナジウム化合物を担持させた触媒を使用すると、しゅう酸水溶液による洗浄時に一旦触媒に担持された活性金属であるタングステンやモリブデンが溶出しにくくなるため脱硝性能が低下することはなく、再生に際して活性金属の再担持等の操作が不要となる。

【0009】

【実施例】

（触媒の調製）

（1）酸化チタンを7mmピッチのハニカム状（幅150mm、高さ150mm、長さ500mm）に成形した後乾燥し、550℃で焼成したハニカム担体に所定濃度のメタバナジン酸アンモニウム水溶液及びパラタングステン酸アンモニウム水溶液を含浸し乾燥後、500℃で焼成し酸化チタン-バナジウム-タングステン系触媒（触媒A）を得た。

（2）メタチタン酸に所定濃度のパラタングステン酸アンモニウムを加えて脱水、成形後乾燥し、500℃で焼成し酸化チタン-タングステン系触媒（触媒B）を得た。

（3）メタチタン酸に所定濃度のパラタングステン酸アンモニウムを加えて脱水、乾燥後、所定濃度のメタバナジン酸アンモニウム水溶液を含浸し、成形、乾燥後、500℃で焼成し酸化チタン-バナジウム-タングステン系触媒（触媒C）を得た。

（4）メタチタン酸に所定濃度のモリブデン酸アンモニウムを加えて脱水、乾燥後、所定濃度のメタバナジン酸アンモニウム水溶液を含浸し、成形、乾燥後、500℃で焼成し酸化チタン-バナジウム-モリブデン系触媒（触媒D）を得た。

これらの触媒A、B、C及びDの組成を表1に示す。

【0010】

【表1】

触媒記号		A	B	C	D
組 成 (wt %)	TiO_2	75	75	75	75
	WO_3	10	10.5	10	—
	V_2O_5	0.5	—	0.5	0.5
	MoO_3	—	—	—	10
	その他	14.5	14.5	14.5	14.5

【0011】（使用済触媒試料の調製）前記により調製した触媒A、B、C及びDを、硫黄分5重量%の重油燃焼ボイラ排ガスに設置された脱硝装置内に充填し、10000時間の耐久試験（エージング）を行い、得られた試料を使用済触媒試料とした。脱硝の条件はガス量70000 m^3 N/h、温度380℃、 NH_3 / NO_x = 0.8（モル比）であった。その後触媒を抜き出し、脱

硝率、 SO_2 酸化能及び触媒中のバナジウム（V）、タングステン（W）あるいはモリブデン（Mo）の含有量の変化を調べた。その結果は表2に示すとおりで脱硝率はほとんど低下していないものの SO_2 酸化能の上昇とバナジウム分の増加が認められた。

【0012】なお、脱硝率及び SO_2 酸化率の測定は次のようにして行った。幅150mm、高さ150mm、

長さ500mmのハニカム触媒4本を活性試験装置に充填し、燃焼炉で発生させた燃焼排ガス約225m³ N/hを試験装置に導入し、ガス温度380℃、NH₃/NO_x=1.0(モル比)、入口NO_x200ppm、入口SO₂1000ppm、入口SO₃10ppm、残りN₂及びCO₂の雰囲気中で20時間エージングした後、試験装置出、入口のNO_x濃度、SO₂濃度及びSO₃濃度を測定し、次の式により脱硝率及びSO₂酸化率を

求めた。

$$\text{脱硝率}(\%) = 100 \times (\text{入口NO}_x - \text{出口NO}_x) / \text{入口NO}_x$$

$$\text{SO}_2 \text{ 酸化率}(\%) = 100 \times (\text{出口SO}_3 - \text{入口SO}_3) / \text{入口SO}_2$$

【0013】

【表2】

	触媒 A		触媒 B		触媒 C		触媒 D	
	fresh	10000	fresh	10000	fresh	10000	fresh	10000
時間(hr)								
脱硝率(%)	97.5	97.5	94.5	94.5	97.5	97.5	97.5	97.5
SO ₂ 酸化率(%)	0.5	3.0	≒0	2.5	0.5	3.0	0.5	3.0
触媒中のV量(wt%)	0.5	2.0	≒0	1.5	0.5	2.0	0.5	2.0
触媒中のW量(wt%)	10.0	10.0	10.5	10.5	10.0	10.0	—	—
触媒中のMo量(wt%)	—	—	—	—	—	—	10.0	10.0

【0014】(実施例1) 前記使用済触媒試料(表2中の10000時間経過後の試料)を、容量比で4倍量の水に1時間浸漬した後取り出すことによって水洗し、次いで濃度1重量%のしゅう酸水溶液(容量比で4倍量)に1時間浸漬し、しゅう酸水溶液洗浄を行った後、110℃の熱風で乾燥した。しゅう酸水溶液洗浄前後での脱硝率、SO₂酸化能及び触媒中のバナジウム(V)、タングステン(W)及びモリブデン(Mo)の含有量の変化を調べた。その結果は表3に示すとおりで、いずれの試料についてもエージングにより増加したバナジウム分は除去され、SO₂酸化能(SO₂酸化率)は初期の値に回復した。しかしながら触媒中のタングステンあるいはモリブデンの量はチタンとタングステンあるいはモリブデンが複合酸化物を形成している触媒B、C及びDではしゅう酸洗浄の前後で変化がなかったが、複合酸化物を形成していない触媒Aでは触媒中のタングステン量が

減少し、脱硝率の低下が認められた。

【0015】(実施例2) 実施例1でしゅう酸水溶液による洗浄を行った触媒及びしゅう酸水溶液洗浄後さらに容積比で4倍量の水に1時間浸漬して水洗した触媒を、1週間室温に放置後110℃の熱風で乾燥した後、圧縮強度を測定した。圧縮強度の測定はハニカム形状の試料を側面から圧縮する方法で行った。結果は表3に示すとおりで、しゅう酸水溶液で洗浄したままで乾燥した場合は、いずれの触媒も強度の低下がみられたが、しゅう酸水溶液で洗浄後に水洗することによって強度の低下が防止できることが分かる。また、脱硝率、SO₂酸化能及び触媒中のバナジウム(V)、タングステン(W)及びモリブデン(Mo)の含有量はしゅう酸水溶液洗浄後の水洗によって変化することはない。

【0016】

【表3】

	触媒 A		触媒 B		触媒 C		触媒 D	
	洗浄前	洗浄後	洗浄前	洗浄後	洗浄前	洗浄後	洗浄前	洗浄後
脱硝率(%)	97.5	95.0	94.5	94.5	97.5	97.5	97.5	97.5
SO ₂ 酸化率(%)	3.0	0.5	2.5	≒0	3.0	0.5	3.0	0.5
触媒中のV量(wt%)	2.0	0.5	1.5	0	2.0	0.5	2.0	0.5
触媒中のW量(wt%)	10.0	8.5	10.5	10.5	10.0	10.0	—	—
触媒中のMo量(wt%)	—	—	—	—	—	—	10.0	10.0

【0017】

【表4】

		圧縮強度 (kg/cm ²)	脱硝率 (%)	SO ₂ 酸化率 (%)	触媒中 V 量 (wt%)	触媒中 W 量 (wt%)	触媒中 Mo 量 (wt%)
触媒 A	fresh	10	97.5	0.5	0.5	10.0	—
	しゅう酸洗浄後	6	95.0	0.5	0.5	8.5	—
	しゅう酸洗浄後水洗	10	95.0	0.5	0.5	8.5	—
触媒 B	fresh	10	94.5	≒0	≒0	10.5	—
	しゅう酸洗浄後	6	94.5	≒0	≒0	10.5	—
	しゅう酸洗浄後水洗	10	94.5	≒0	≒0	10.5	—
触媒 C	fresh	10	97.5	0.5	0.5	10.0	—
	しゅう酸洗浄後	6	97.5	0.5	0.5	10.0	—
	しゅう酸洗浄後水洗	10	97.5	0.5	0.5	10.0	—
触媒 D	fresh	10	97.5	0.5	0.5	—	10.0
	しゅう酸洗浄後	6	97.5	0.5	0.5	—	10.0
	しゅう酸洗浄後水洗	10	97.5	0.5	0.5	—	10.0

【0018】

【発明の効果】ダスト成分の付着又は蓄積によって脱硝性能が低下しSO₂酸化能が上昇した使用済のチタン-タングステン及び／又はモリブデン系脱硝触媒を水洗、しゅう酸水溶液による洗浄により再生するにあたり、しゅう酸水溶液で洗浄後、さらに水洗することにより、触媒自体の強度低下、残留しゅう酸の飛散によるトラブルを防止することができる。さらにチタン-タングステン及び／又はモリブデン系触媒として、チタンとタングス

テン及び／又はモリブデンとの複合酸化物よりなる触媒若しくは予めチタンとタングステン及び／又はモリブデンとの複合酸化物を形成せしめ、該複合酸化物にバナジウム化合物を担持させた触媒を使用すれば、しゅう酸水溶液による洗浄時に一旦触媒に担持された活性金属であるタングステンやモリブデンが溶出しにくくなるため脱硝性能が低下することがなく、再生に際して活性金属の再担持等の操作が不要となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B O 1 D 53/94

53/96

B O 1 J 38/62

Z A B

(72) 発明者 尾林 良昭

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

BEST AVAILABLE COPY